

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-181188

(43)Date of publication of application : 28.06.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

(21)Application number : 04-327907

(71)Applicant : NEC CORP
NIPPON EE S M KK

(22)Date of filing : 08.12.1992

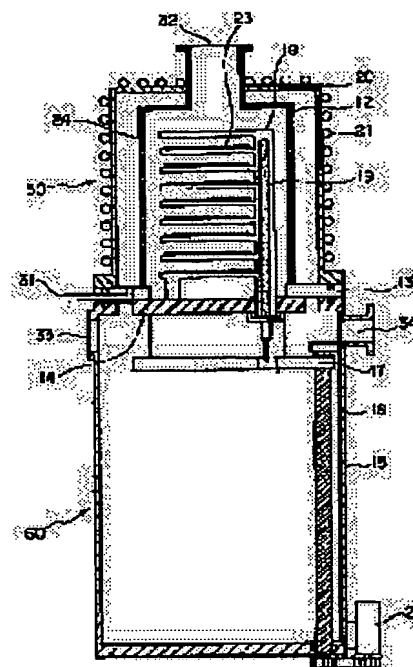
(72)Inventor : WATANABE HIROHITO
KYOGOKU KOSUKE

(54) METHOD AND SYSTEM FOR ETCHING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide method and system for vapor phase HF etching in which oxide only of specific quality can be removed selectively.

CONSTITUTION: HF gas for etching is fed, while being heated, into an inner reaction tube 12 sustained in evacuated state by means of a vacuum pump coupled with a discharge port 32. In this regard, a boat 18 for holding a plurality of wafers 23 in laminate is mounted on a flange 14. When an oxide of different quality is present on the wafer only an oxide of specific quality is removed by selective etching.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.12.1995

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2833946

[Date of registration] 02.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 08-00189

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 04.01.1996

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-181188

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 6 月 28 日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/302

識別記号

庁内整理番号

F 9277-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数20(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平4-327907

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 12 月 8 日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(71) 出願人 000227973

日本エー・エス・エム株式会社

東京都多摩市永山 6 丁目 23 番 1

(72) 発明者 渡辺 啓仁

東京都港区芝 5 丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 京極 光祐

東京都多摩市永山 6 丁目 23 番 1 日本エー・エス・エム株式会社内

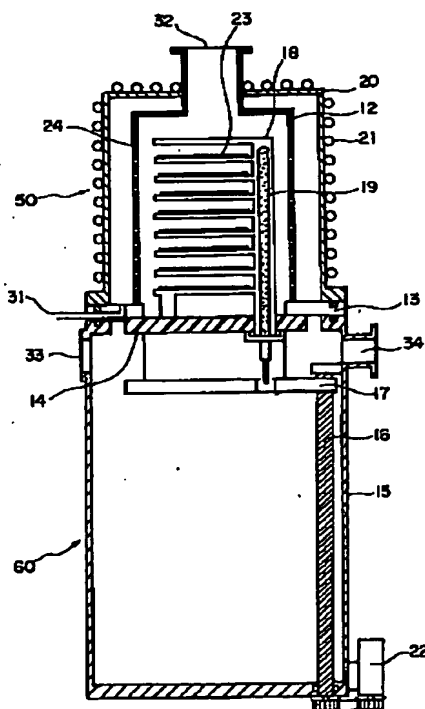
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 エッチング方法および装置

(57) 【要約】

【目的】 特定膜質の酸化膜のみを選択的に除去する気相 HF エッチング方法とエッチング装置を提供する。

【構成】 排気口 32 に接続する真空ポンプにより減圧状態に保たれた内部反応管 12 にエッチング用 HF ガスが加熱され供給される。この時、フランジ 14 には複数のウェハー 23 を積層状に保持するためのポート 18 が載せられる。このウェハー上に膜質の異なる酸化膜が存在した場合、特定膜質の酸化膜のみを選択エッチングする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを室温で行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、エッチングガスを減圧状態にし、一定の水分分圧以下に保つことを特徴とするエッチング方法。

【請求項2】HFガスを一定の分圧以下に保つことを特徴とする請求項1記載のエッチング方法。

【請求項3】前記水分分圧は、2000Pa以下であることを特徴とする請求項1または2記載のエッチング方法。

【請求項4】HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、被エッチング物を室温よりも高い温度に加熱することを特徴とするエッチング方法。

【請求項5】エッチングガスを減圧状態にすることを特徴とする請求項4記載のエッチング方法。

【請求項6】HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、エッチングガスを加熱することを特徴とするエッチング方法。

【請求項7】エッチングガスを減圧状態にすることを特徴とする請求項6記載のエッチング方法。

【請求項8】HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、エッチングガスに水の沸点を低下させるガスを添加することを特徴とするエッチング方法。

【請求項9】エッチングガスを減圧状態にすることを特徴とする請求項7記載のエッチング方法。

【請求項10】エッチングガスを加熱することを特徴とする請求項8または9記載のエッチング方法。

【請求項11】エッチングを行った後に、ウェハーを加熱することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のエッチング方法。

【請求項12】エッチングガスに、ハロゲンを含むガスを添加することを特徴とする請求項11記載のエッチング方法。

【請求項13】HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含

むエッチングガスでエッチングを行うエッチング装置において、

エッチングを行う反応室と、

反応室内に、複数のウェハーを一定の間隔で積層状に保持させるウェハーポートと、

前記反応室の隣に配置され、ウェハーポートにウェハーの移載を行う搬送室と、

ウェハーポートを搬送室から反応室へ移動させる機構と、

10 反応室と搬送室を分離させる機構とを備え、

ウェハーポートが発熱体で構成され、または、ウェハーポートが発熱体を具備していることを特徴とするエッチング装置。

【請求項14】反応室が、外部反応管とこの外部反応管の内部に設けられた内部反応管とよりなり、内部反応管内にウェハーが配置され、内部反応管と外部反応管の間に供給されたエッチングガスが、内部反応管に設けられた多数の小孔またはスリットから内部反応管内に供給されることを特徴とする請求項13記載のエッチング装置。

【請求項15】反応室が、外部反応管とこの外部反応管の内部に設けられた内部反応管とよりなり、内部反応管内にウェハーが配置され、内部反応管内に供給されたエッチングガスが、内部反応管の上部開口から内部反応管と外部反応管との間に送り出されることを特徴とする請求項13記載のエッチング装置。

【請求項16】反応室を加熱する手段を有することを特徴とする請求項14または15記載のエッチング装置。

【請求項17】反応室へ導入されるガスの供給ライン上に、ガスを加熱する手段を有することを特徴とする請求項14または15記載のエッチング装置。

【請求項18】反応室のガス導入口内側に、反応室へ導入されるガスを加熱させる手段を有することを特徴とする請求項14または15記載のエッチング装置。

【請求項19】反応室と独立したガス混合室を設け、エッチングガスをガス混合室に供給してガスの混合を行った後、その混合ガスを反応室に供給することを特徴とする請求項14～18のいずれかに記載のエッチング装置。

【請求項20】エッチングガスに水の沸点を低下させるガスを添加する手段を有することを特徴とする請求項14～19のいずれかに記載のエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造方法および製造装置、特にエッチング方法および装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年デバイスの高集積化に伴い、ウェハー上に付着するパーティクルを減少させることが重要に

なってきた。これを実現するために気相洗浄法が検討されてきている。特に気相HF（フッ化水素）処理は、自然酸化膜を除去しクリーンな表面を得る技術として積極的に検討されている。これを実現するため、PCT国際公開番号WO87/01508（PCT出願番号PCT/NL90/00166）公報には、装置構造やエッチング方法が提案されている。

【0003】一方、気相HF処理を用いることにより、酸化膜質によりエッチングレートが大きく変化するという新しい現象も見出されている。Transaction Non Electron Device, Vol. 37, No. 1 (1990)において“Gas-Phase Selective Etching of Native Oxide”と題して発表された論文において、気相HFガス中の水分濃度を制御することで酸化膜質の違いによりエッチングレートが大きく変化することが報告された。この論文では、HFガス中の水分濃度を0.1ppm以下といった領域で制御することで、熱酸化膜上のPSG（リンガラス）を選択除去できることが報告されている。この方法は、低ダメージで特定の膜質の酸化膜の選択エッチングを行えるという非常に優れた特徴を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法で酸化膜質の違いを利用して選択エッチングを行うためには、HF濃度と水分濃度の厳密な制御が必要となる。この論文にあるように水分濃度を常に数ppm以下という極微量の範囲で制御することは非常に難しく、またコスト的にも非常に高くなる。この理由としては、供給するHFガスの不純物濃度を極端に下げなくてはならないことや、エッチングチャンパー中への大気等の混入や、エッチングチャンパーに付着する水分の影響を防ぐ構造を用いなければならないこと等がある。また、HFガスを用いてシリコン酸化膜のエッチングを行った際には、反応生成物として水が発生する。従って、エッチング処理によっても水分濃度が増加してしまい、プロセスを安定に進めることは難しい。

【0005】本発明の目的は、気相HFによる酸化膜エッチングにおいて、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし、選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを広いプロセス条件で安定して行うための方法および装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを室温で行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、エッチングガスを減圧状態にし、一定の水分分圧以下に保つことを特徴とす

る。

【0007】また本発明は、HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、被エッチング物を室温よりも高い温度に加熱することを特徴とする。

【0008】また本発明は、HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、エッチングガスを加熱することを特徴とする。

【0009】また本発明は、HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでウェハー上のシリコン酸化膜のエッチングを行うエッチング方法において、シリコン酸化膜の膜質や膜中不純物に起因するエッチングレート差を大きくし選択的に特定膜質の酸化膜エッチングを行うため、エッチングガスに水の沸点を降下させるガスを添加することを特徴とする。

【0010】さらに本発明は、HFガスあるいはHF/H₂Oガスを含むエッチングガスでエッチングを行うエッチング装置において、エッチングを行う反応室と、反応室内に、複数のウェハーを一定の間隔で積層状に保持させるウェハーポートと、前記反応室の隣に配置され、ウェハーポートにウェハーの移載を行う搬送室と、ウェハーポートを搬送室から反応室へ移動させる機構と、反応室と搬送室を分離させる機構とを備え、ウェハーポートが発熱体で構成され、または、ウェハーポートが発熱体を具備していることを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明者は、HFガス中の水分濃度を厳密にコントロールすることなく、特定の膜質の酸化膜を選択的にエッチングできる方法を見出した。以下に、減圧下のエッチング処理を施すことで、水分濃度の厳密なコントロールをすることなく、選択エッチングが可能となる理由を大気圧エッチングと比較して述べる。

【0012】大気圧下でシリコン酸化膜エッチングを行った場合、エッチングガス中の水（供給ガス中の不純物として存在、またエッチング反応により生成）の分圧は、エッチングガス中に含まれるH₂Oの分圧そのものである。しかし、本発明の様にエッチング雰囲気圧を減圧することで、エッチングガス中のH₂Oの分圧は極端に小さくできる。

【0013】シリコン酸化膜は親水性であるため、基本的に水に濡れやすい。このため、水の分圧が高ければ、酸化膜表面にH₂Oが吸着し、H₂Oの分子層を形成する。一方、水の分圧が低ければ、ガスとして存在するの

が安定な状態となる。このため不純物が添加されていないSiO₂膜表面の濡れは、減圧下では起こりにくくなる。

【0014】図1および図2に水の分子層が存在した場合と存在しない場合のエッチングメカニズムを示す。図1は、H₂O分圧が高いためにシリコン基板1上のシリコン酸化膜2の表面にH₂O（図中、参照番号4で示す）が吸着し、水の分子層である水分吸着層3が存在する状態を示している。このような水の層が存在した場合には、HFガス5はこの層で効率良くイオン化される。このため、高いエッチングレートが観測される。なお、図中6は、H₂OおよびSiF₄のエッチング反応物を示している。

*

*【0015】一方、図2に示すように、H₂O分圧が低いためにシリコン基板1上のシリコン酸化膜2の表面に水の分子層が存在しない場合には、HFのイオン化効率が低下し、エッチングレートは非常に遅くなる。

【0016】一方、不純物を含むシリコン酸化膜とHFガスを反応させると、エッチングガス圧力に関係なく、膜中の不純物が反応時にフッ素イオンおよびH₂Oと反応し水和物を形成する。リンおよびボロンを含む酸化膜上の水和物の組成は、表1に示すようにPH₃OHを主成分とするものであることがわかった。

【0017】

【表1】

	B	P(V) (PO ₄ ³⁻)	P(III) (HPO ₃ ²⁻)	Si	F
PSG P:3.9 mol% (just etched)	—	97.30wt%	2.67wt%	0.01wt%	0.02wt%
BPSG P:4.4 mol% B:10 mol% (over etched)	5.07wt%	86.34wt%	1.48wt%	0.01wt%	7.1wt%

【0018】PH₃OHの蒸気圧は低いため減圧下でも揮発しにくい。またPH₃OHは、吸湿性が強いために、水分層をも形成しやすくなる。このためHFガスがこの層で積極的にイオン化され酸化膜と反応し、高いエッチングレートをもたらす。一方、減圧で不純物の存在しない酸化膜のエッチングを行った場合には、前述したように表面に水分層は形成されないため、エッチングレートは非常に遅くなる。従って、酸化膜表面の水分層の有無によりHFガスのイオン化効率の違いが現れ、選択性が得られることがわかった。

【0019】一方、大気圧で気相エッチングを行った場合、前述した理由により、酸化膜の種類にかかわらずウェハー表面にH₂Oが吸着しやすくなる。この表面の水分層を介してHFがイオン化し酸化膜と反応する。このため酸化膜質の違いによるエッチングレートの違いが小さくなり、選択性は崩れやすくなる。

【0020】以下に、被エッチング物質あるいはエッチングチャンパーに供給されるガスを加熱して、エッチング処理を施すことで、水分濃度の厳密なコントロールをすることなく選択エッチングが可能となる理由を、室温エッチングと比較し述べる。前述したように酸化膜上の水分吸着層の有無が酸化膜のエッチングレートに大きく

影響を与えている。この水分の吸着層は、減圧状態の方が形成されにくいことを前提としたが、温度を変化させることでも吸着層の形成されやすさは大きく変化する。この原因は、被エッチング物質を加熱することで、水分層あるいはH₂Oガスに熱エネルギーを与えることにより、揮発させやすくするためである。従って、温度を上げることにより酸化膜上には水分層が吸着されにくくなる。一方、不純物としてリンの様な不純物を含む酸化膜がエッチングされた場合、蒸気圧の低い水和物層が形成される。このため、加熱しても、不純物を含む酸化膜のエッチングレートは、ほぼ維持される。従って、被エッチング物あるいはエッチングガスを加熱することで、大気圧でエッチングしても広いプロセスマージンが確保できる。さらに、減圧下で上述の加熱法を用いれば、酸化膜上の水分層の形成を効果的に抑制でき、著しくプロセスマージンは広がる。

【0021】以下に、水の沸点を降下させるガスをエッチング中に添加し、エッチング処理を施すことで、水分濃度の厳密なコントロールをすることなく、選択エッチングが可能となる理由を述べる。前述したように選択エッチング領域を広い範囲で確保するためには、酸化膜上の水分層を揮発させることが重要である。本発明の方法

は、この水分層の沸点を下げることで、水を蒸発させやすくする。水の沸点を下げるガスとしては、水溶性であり、水より沸点の低い性質を有していれば種類は問わない。この方法を用いても、選択エッチングプロセスマージンは著しく広がる。

【0022】以下に、HFガスエッチングを行った後に、基板を加熱しウェハー表面の反応生成物を除去する方法、並びにこの加熱の後にハロゲンを含むガスを添加する方法について述べる。酸化膜エッチングを行った後には、前述したように酸化膜表面やシリコン表面に、水分層や不純物の水和物層が形成される。この水分層は、基板を加熱することで簡単に除去できる。一方、不純物を含んだ水和層を加熱しただけでは、不純物のみが析出することがある。この場合には、ハロゲンガスを同時に添加し、不純物と反応させ、ガスとして揮発させることが可能となる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

【0024】HFエッチング装置の一実施例を図3に示す。この装置は反応室（エッチングチャンバー）50と搬送室（ハンドリングチャンバー）60から構成される。反応室50は、外部反応管20、外部反応管の内部にある内部反応管12、これら外部反応管および内部反応管を固定する反応管ベース13から構成される。外部反応管20には反応室にエッチング用ガス等を供給するガス導入口31が、内部反応管12には反応室内を排気するための排気システム（図示せず）につながる排気口32が、内部反応管12の外部には反応室を加熱するための加熱体21が設けられる。加熱体は電気的なものでも良いし、温水を循環させても良い。

【0025】搬送室60は、搬送室容器15の中に反応室50と搬送室60を遮断するためのフランジ14、このフランジを移動させるための機構を収納している。この機構は、フランジ14に固定された移動体17と、この移動体を上下に駆動するボールネジ16とから構成され、ボールネジを容器外に設けたモーター22によって駆動することにより、フランジ14を上下に移動する。フランジ14には複数のウェハー23を積層状に保持するためのポート18が載せられている。搬送室60の容器15にはポート18へのウェハー移載を行うための開口部33と容器内を真空排気するための排気システム（図示せず）につながる排気口34が設けられている。ポート18はウェハー23を保持するホルダー部と各ホルダー部を一定の間隔で連結させる脚部から成り、脚部には加熱体19が埋め込まれている。加熱体19を作動させることにより脚部が加熱され、脚部に連結されたホルダー部と、ホルダー部に保持されたウェハーが加熱される。薄型のカーボンヒータやSiCヒータを用いればホルダー部を直接加熱させることも可能である。

【0026】ウェハー23は搬送室開口部33から装置内へ搬入される。もし、開口部33に連結された環境が常時大気圧下であれば、この開口部にはゲートバルブのような遮断装置が必要である。ポート18へのウェハー移載が完了すれば、搬送室内に収納された移動機構16、17によってポート18は反応室内へ移動させられる。フランジ14が反応室50と搬送室60を完全に遮断した時、ポート18は反応室内の所定の位置に置かれる。反応室とポートは加熱体21、19によって所定の温度に加熱される。ガス導入口31から反応室50に導入されたエッチングガスは、外部反応管20と内部反応管12の間から、内部反応管に設けた多数の小孔24から内部反応管内へ入り、所定の反応を行い、排気口32から排出される。反応終了後、エッチングガスの導入は停止され、反応室内の残留エッチングガス成分が十分に下がり、反応室50と搬送室60の圧力がほぼ同じ程度になったとき、フランジ14は開けられ、ポート18が搬送室まで移動する。ウェハー23は開口部33から装置外へ排出される。

【0027】図4にHFエッチング装置の他の実施例を示す。図3のHFエッチング装置とは、内部反応管35の構造と、排気口32の取り付け位置が異なっており、他の構成は同じである。したがって、図3と同一の部材には同一の参照番号を付して示している。

【0028】内部反応管35は、上部が開いており、外壁には図3のように小孔は設けられていない。また、排気口32は外部反応管20に設けられている。

【0029】エッチングガスはガス導入口31から内部反応管35の内側に導入され、内部反応管の上方の開口部から内部反応管35と外部反応管20の間を通り、外部反応管に設けた排気口32から排気される。この装置を用いても、HFガスエッチング時の面内均一性を高く保つことができる。

【0030】図5にHFエッチングガス供給系の一例を示す。このガス供給系は、H₂Oガスに対するガス流量調整器43a、HFガスに対するガス流量調整器43b、水の沸点を降下させるガスに対するガス流量調整器43cと、バルブ42a、42b、42cと、ガス混合室40とガス加熱室41と、温度制御系70とから構成されている。

【0031】エッチングガスは反応室50とは独立したガス混合室40へ導入される。混合されたエッチングガスはガス加熱室41で加熱され反応室50へ導入される。ただし、混合室40から反応室50へのガス配管で加熱したり、反応室50のガス導入口直近内側に加熱体を設けて反応室内で加熱すれば、独立したガス加熱室は必要ない。

【0032】以上のようなHFエッチング装置およびHFエッチングガス供給系を用いて、ウェハー上の酸化膜のエッチングを行う方法の実施例を説明する。

【0033】実施例1

到達真空度0.1 Paの反応室50内にウェハー23を導入した後に、バルブ43aを開いてH₂Oガスを所定の圧力まで導入し、次にバルブ43bを開いてHFポンベより99.999%の純度のHFガスを所定の圧力に到達するまで導入し反応室50内に封じ込め、600 Paのエッチング雰囲気を作り、減圧気相HF処理により酸化膜エッチングを行った。また水分のエッチングに与える影響を調べるために、600 PaのHFガスと300 PaのH₂Oガスによりエッチング雰囲気を作り、酸化膜エッチングを行った。さらに、HF溶液による酸化膜エッチングの選択性を調べるためにHF/H₂O=1:30の溶液を準備した。

【0034】酸化膜厚のエッチング速度を調べるパイロットとしては、N型6インチシリコン基板全面に1000オングストロームの熱酸化膜を形成したもの、またN型6インチシリコン基板全面に30000オングストロームのPSGを成長したものを使用した。

【0035】図6に各方法でエッチングした時の酸化膜種類の違いによるエッチング膜厚の違いを示す。これよりHF/H₂O=1:30の溶液では、PSGと熱酸化膜のエッチングレート差は20程度であることがわかる。ところが減圧気相HF処理を行えば熱酸化膜のエッチング速度を大幅に低減できHFあるいはHF/H₂O(600/300 Pa)どちらのガスでも選択比を1000倍以上にすることができるとわかる。

【0036】本実施例ではエッチングガスを反応室内に減圧状態で封じ込めたが、エッチングガスを減圧下で供給および排気処理する方法を用い、ガス流の中でエッチング処理しても良い。

【0037】実施例2

HF/H₂Oガスによるエッチングにおいて、H₂O:300 Paおよび600 Paの分圧下で、HFガス分圧を変化させた場合の、BPSGと熱酸化膜のエッチングレートの比を図7に示す。これより、HFガス分圧を高くすることで、BPSGと熱酸化膜のエッチング選択性が崩れやすくなる。これより、HFあるいはHF/H₂Oガスエッチングを減圧下で行うことで、HF分圧を容易に低減できるため、広いプロセス範囲で選択エッチングが実現できることがわかる。

【0038】実施例3

水分濃度の影響を調べるために、到達真空度0.1 Paの反応室内に0~2000 PaのH₂Oガスを導入し、引続きHFガスを600 Pa導入し、酸化膜エッチングを10℃で行った。

【0039】このときの酸化膜は図8に示すように積層構造膜とした。この積層膜の形成方法を以下に示す。N型シリコン基板1を1000オングストローム熱酸化してシリコン熱酸化膜2を形成した後、シリコン膜7をスパッタリングにより200オングストローム形成し、さ

らにボロンシリケートガラス(BSG)膜8をLPCVD法により1000オングストローム堆積した後にシリコン膜7を200オングストローム堆積し、さらにLPCVD法によりCVDシリコン酸化膜9を形成した後にシリコン膜7を200オングストローム堆積し、さらにLPCVD法によりボロンフォスフォシリケートガラス(BPSG)膜10を1000オングストローム堆積した後にシリコン膜7を200オングストローム堆積し、PSG膜11を1000オングストローム堆積した後にシリコン膜7を500オングストローム堆積し800℃で60分間アニール処理した。これをリソグラフィとドライエッチングにより形状加工を施した。

【0040】図9にHF/H₂O=600/300 Paで30秒間気相エッチング処理を行った後の、断面SEM写真を示す。PSGおよびBPSG膜が他の膜に比較し大きくエッチングされていることがわかる。

【0041】図10にこの積層構造膜をエッチング処理した時の、BPSGやPSGおよび熱酸化膜のエッチングレートと、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を示した。これより、BPSGおよびPSG膜のエッチングレートは、水分濃度の増加に伴い単純に増加していることがわかる。一方、熱酸化膜のエッチングレートは、水分分圧600 Pa以上導入した時、急激に増加していることがわかる。しかし、厳密にいうと水分分圧600 Paで、急激に熱酸化膜のエッチングが始まるわけではない。本実施例の様な多層構造膜をエッチングした時には、HFガスはBPSGやPSGの様な高いエッチングレートを有する膜と積極的に反応を開始する。反応時には、HFの水素とシリコン酸化膜の酸素が反応し、H₂Oをウェハー表面で生成する。従ってウェハー近傍の水分分圧が増加し、選択性は崩れやすくなる。本実施例ではエッチングガスを反応室内に減圧状態で封じ込める方法を用いた。このために、反応で生成したH₂Oがエッチングガス中の水分分圧を増加させ、エッチング機構にも影響を与えてしまった。そこで、エッチングガスを減圧下で供給および排気処理する方法を用いて、ガス流の中でエッチング処理を行った。この方法を用いることで、エッチング反応で生ずる水分のエッチングに及ぼす影響は除去できた。実際、HF分圧600 PaでH₂Oが850 Pa程度まで、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比が1000程度に保たれた。ただし、実施例2で述べたように、選択性は水分分圧だけで決まるのではなく、HFの分圧にも強く依存する。実際のプロセスに適用するためのスルーボット等を考慮した場合、このHF分圧として100 Pa程度でも適用可能となる。実際に、HF分圧100 Paでは、酸化膜の選択性は2000 Pa程度まで十分に保たれる。

【0042】実施例4

大気圧において、HF(純度:99.999%)ガスあるいはHF/H₂Oガスによるエッチングを行う際に、

被エッチング物質の温度を変化させ、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を調べた。30℃程度までは、HFガスだけを導入しても20倍程度のエッチングレート比しか得られなかった。一方、70℃に加熱した場合には、水分を5%導入しても1000倍程度のエッチングレート比が確認できた。このことから、被エッチング物質の温度を上昇させるに従い、熱酸化膜がほとんどエッチングされない領域が広くなり、選択エッチングが実*

*現できることがわかる。

【0043】実施例5

減圧下において、70℃の基板温度でHF/H₂Oの分圧を(600/0Pa, 600/600Pa, 600/1200Pa)にし、積層膜のエッチングを行った時の選択比を表2に示す。

【0044】

【表2】

		HF/H ₂ O 分圧		
	温度	600Pa/0Pa	600Pa/600Pa	600Pa/1200Pa
BPSG/SiO ₂ エッチングレート比	20℃	2000	50	20
	70℃	2000	2000	1500

【0045】20℃で減圧エッチングを施した場合には、水分分圧900Pa程度以上になると、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比は数十倍程度以下になることを確認した。一方、70℃でエッチングした場合には、水分分圧を1200PaにしてもBPSGと熱酸化膜のエッチングレート比は1000倍以上であることが確認できる。このことから、減圧気相HFガスエッチングの際に、被エッチング物質を加熱することで選択エッチングが可能なプロセス領域が広くなることがわかる。

【0046】実施例6

大気圧において、HF(純度:99.999%)ガスあるいはHF/H₂Oガスを導入する配管を加熱しガスの温度を上げ、酸化膜エッチングを行った時のBPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を調べた。これによれば、ガス加熱を行わなかった時の選択比は10倍程度であったが、ガス加熱を行った場合の選択比は1500倍程度であった。これよりガスをヒータ加熱することで、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を1000倍程度に保てる領域が広くなることがわかる。実際に、ガス配管を加熱することで、1分間のエッチングでウェハ一温度も50℃程度まで上昇した。ガス加熱の方法として、加熱体21により反応室全体を加熱しても同様の効果が得られることも確認できた。

【0047】実施例7

減圧下において、HF/H₂O(600/600Pa)ガスを導入する配管を加熱し、ガスの温度を上げ酸化膜エッチングを行った時の、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を調べた。この結果、ガス加熱を行わなかった場合のエッチングレート比は30倍程度であったが、ガス加熱を行うことで1000倍以上の高い選択性が確認できた。これより、ガスをヒータ加熱した時の方

20 がBPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を1000倍程度に保てる領域が広くなることがわかる。ガス加熱の方法としては、加熱体21により反応室全体を加熱しても同様の効果が得られることが確認できた。

【0048】実施例8

大気圧において、HF(純度:99.999%)ガスあるいはHF/H₂O(H₂O:5%)ガスエッチングを行う際に、バルブ43cを開いて水の沸点を降下させる働きのあるC₂H₅OHガスをガス全体の10%にあたる量で導入した。このC₂H₅OHガスを添加しなかった時には、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比は10倍程度であった。C₂H₅OHガスを添加したときには、1000倍程度であった。これより水の沸点を降下することで、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比を1000倍程度に保てる領域が広くなることがわかる。本実施例では大気圧でのエッチングを示したが、減圧にすることでこの効果は、さらに顕著となる。実際にHF/H₂O(600/600Pa)ガス+C₂H₅OH(200Pa)ガスによるエッチングでは、室温においてBPSGと熱酸化膜のエッチングレート比は1000倍以上となった。またエッチング装置およびガス系を70℃程度に加熱した場合には、HF/H₂O(600/1000Pa)ガス+C₂H₅OH(200Pa)ガスによるエッチングでは、BPSGと熱酸化膜のエッチングレート比は1000倍以上となった。

【0049】実施例9

HFガスエッチングを行っている時に、ウェハ一表面にH₂O層が形成されることを前述した。この水分層をエッチング終了後に除去するために、加熱体19によりウェハ一加熱を行った。この処理により、水分層は揮発していることが確認できた。

【0050】実施例10

ウェハー表面にH₂Oのみが吸着している時は、実施例9で述べたように単なる加熱で良い。しかし、PSG膜をエッチングした場合、リンが水分層中に存在する。この場合には、加熱だけではリンが析出する。そこで、フッ素ガスを加熱時に導入した。この処理を施すことで、リンはフッ化物として揮発し、ウェハー表面が清浄に維持できることがわかった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、膜質の異なる酸化膜の選択的エッチングが容易に実現できる。またこの方法を可能とする装置が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】水分分圧が高い状態で気相HF処理した時のエッチングメカニズムを示す概略図である。

【図2】水分分圧が低い状態で気相HF処理した時のエッチングメカニズムを示す概略図である。

【図3】気相HF処理装置の一実施例を示す図である。

【図4】気相HF処理装置の他の実施例を示す図である。

【図5】HFエッチングガス供給系の一例を示す図である。

【図6】熱酸化膜とPSG膜の気相及び液相におけるエッチング膜厚の関係を示した図である。

【図7】HF分圧を変えた時の、BPSGとSiO₂のエッチングレート比を示す図である。

【図8】エッチング膜厚をモニターした積層酸化膜構造を示す図である。

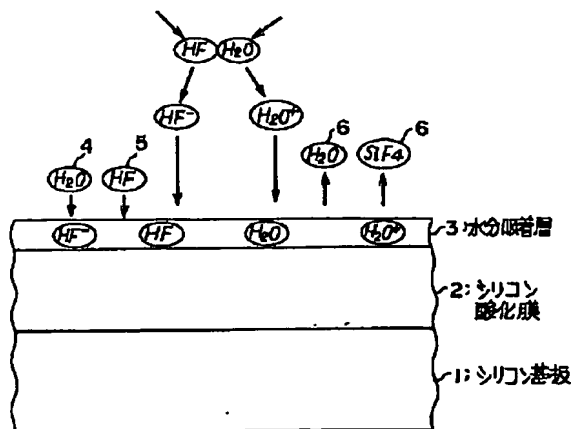
【図9】積層膜を気相HF処理した時の一例を示す図である。

【図10】水分分圧を変えて積層構造膜をエッチングした時の、エッチング膜厚とBPSGとSiO₂のエッチングレート比を示す図である。

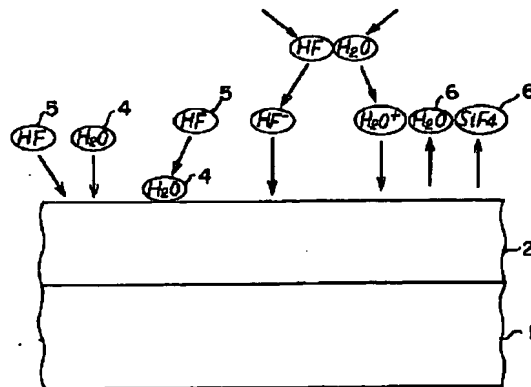
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 シリコン熱酸化膜
- 3 水分吸着層
- 4 H₂O
- 5 HF
- 6 エッチング反応物
- 7 CVDシリコン膜
- 8 BSG膜
- 9 CVDシリコン酸化膜
- 10 BPSG膜
- 11 PSG膜
- 12 内部反応管
- 13 反応管ベース
- 14 フランジ
- 15 搬送室容器
- 16 ボールネジ
- 17 移動体
- 18 ウェハーポート
- 19 加熱体
- 20 外部反応管
- 21 加熱体
- 31 ガス導入口
- 32 排気口
- 33 開口部
- 34 排気口
- 40 ガス混合室
- 41 ガス加熱室
- 42 a, 42 b, 42 c パルプ
- 43 a, 43 b, 43 c ガス流量調整器
- 50 反応室
- 60 搬送室

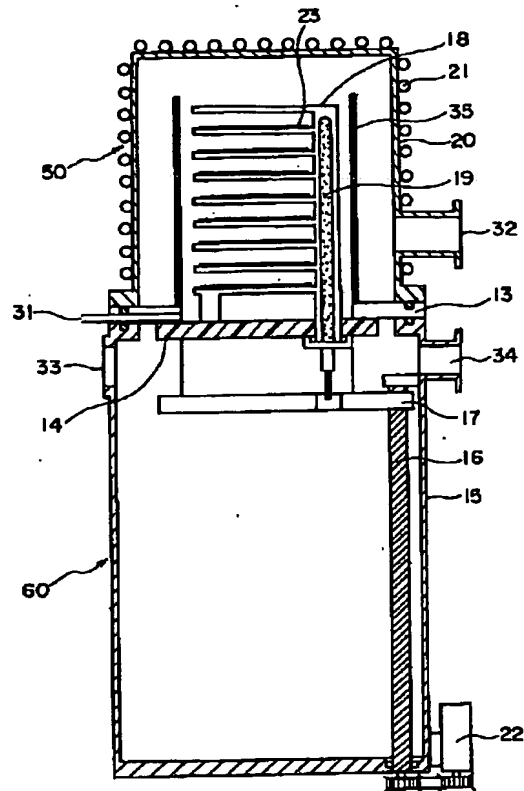
【図1】

H₂O分圧の高い場合

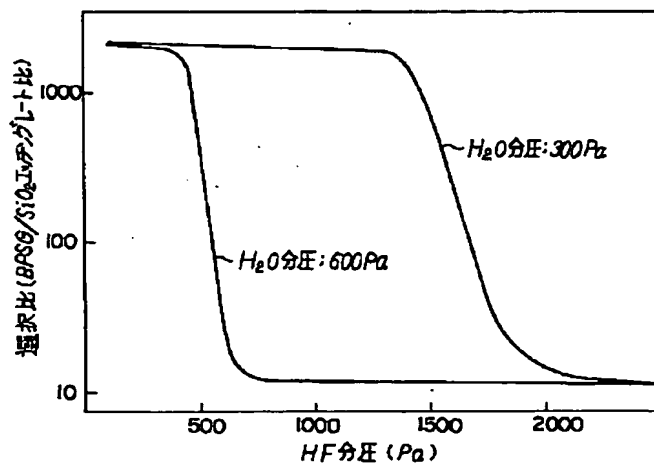
【図2】

H₂O分圧の低い場合

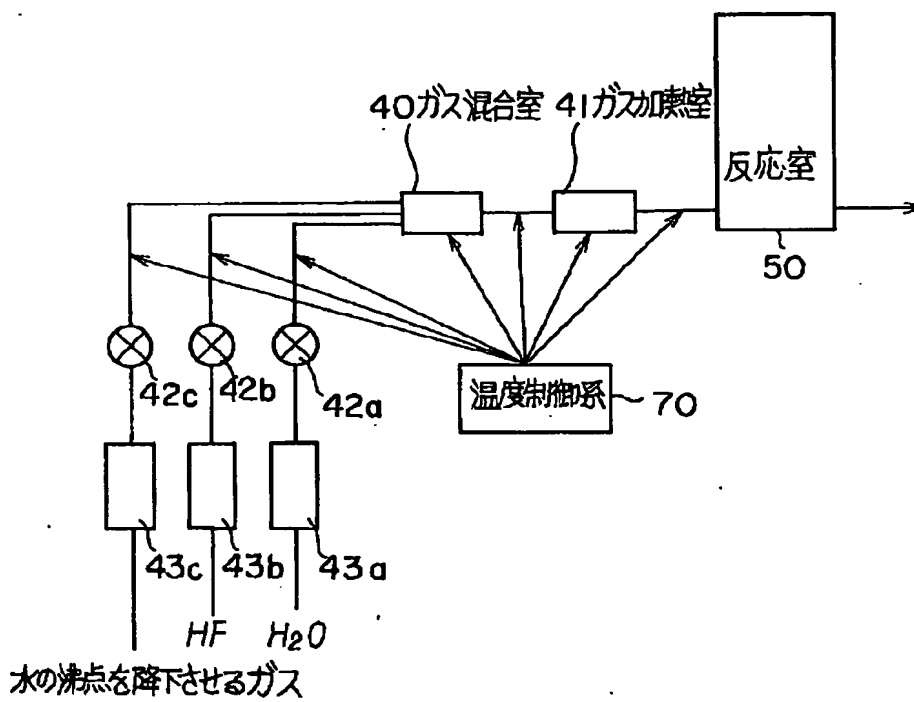
【図4】



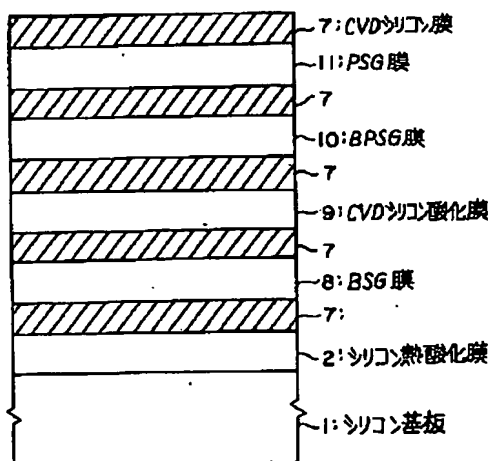
【图 7】



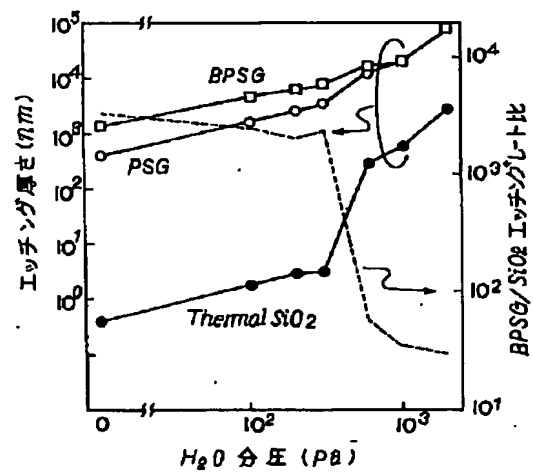
【図5】



【図8】



【図10】



【図9】

